

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-59601

(24) (44)公告日 平成7年(1995)6月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	4/06	ME J		
	2/38	MC J		
	4/62	MFG	8319-4 J	
	10/00	M J E		
	12/08	M J T		

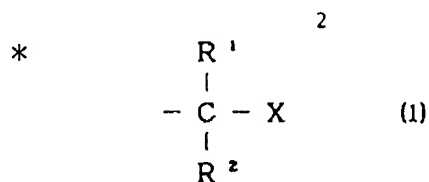
請求項の数3(全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平2-80639	(71)出願人	999999999 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成2年(1990)3月30日	(72)発明者	角替 靖男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
(65)公開番号	特開平3-174403	(72)発明者	広川 能嗣 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
(43)公開日	平成3年(1991)7月29日	(72)発明者	田原 伸一郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平1-114566	(72)発明者	北岡 真実 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
(32)優先日	平1(1989)5月8日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平1-254565		
(32)優先日	平1(1989)9月29日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体の製造方法

1
【特許請求の範囲】
【請求項1】式(1)に示す官能基を有する有機化合物
とルイス酸とからなる開始剤系を用い、少なくとも一種
のカチオン重合性ビニル単量体を重合する方法におい
て、該重合をアミン類の存在下で行うことを特徴とする
該ビニル単量体の重合体の製造方法。



*

(式(1)中の R¹ は水素、アルキル基、アリー
ル基を、R² はアルキル基、アリール基を、
X はハロゲン、アルコキシ基、アシロキシ基、
を示す。)

【請求項2】重合体がブロック共重合体である請求項1
記載の製造方法。

【請求項3】一種のカチオン重合性ビニル単量体の重合
が実質的に完了した後、引き続き別種のカチオン重合性

ビニル単量体を添加して、重合を完結することを特徴とする請求項2記載のブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はカチオン重合性ビニル単量体の改良されたカチオン重合による重合体の製造方法に関し、詳しくは、カチオン重合方法において重合反応速度の制御を容易にし、重合体の分子量分布が狭く、低分子量から高分子量のいたるまでの分子量および構造が任意に制御された重合体、ブロック共重合体、末端官能性重合体あるいはマクロモノマーの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、ルイス酸を用いて、カチオン重合性ビニル単量体のカチオン重合を行うと、生長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、連鎖移動反応や停止反応が容易に起こり、分子量を任意に制御し、狭い分子量分布を持つ重合体を得ることや、更には、ブロック共重合体を得ることは困難であった。

重合体の分子量を制御する観点では、従来、高分子量化を目的とした例が幾つか報告されている。例えば、特開昭47-11139では、イソブチレンをアルコールのようなプロトン供与性化合物と組み合わせたルイス酸を用いてカチオン重合するに際し、アミド類、エステル類、ピリジン類などの化合物を重合系中に存在させることによって、より高分子量の重合体を得られることが示されている。しかし、分子量を制御し、分子量分布の狭い重合体を得ることは困難であり、更に、重合反応は数十秒以内に終了するため、重合熱を十分に除去することは事実上困難である。

また、ブロック共重合体合成の試みは、US3,994,993やUS4,276,394に示されているが、これらの方法によると、ブロック共重合体のみならず、単独の重合体が無視できない量生成するため、分別操作が必要であり、また、重合方法も複雑である。

リビング重合は、移動反応や停止反応がないため、分子量の制御が容易で、ブロック共重合体の合成が可能であり、また、狭い分子量分布の重合体を与えること、重合速度の規制も可能なため、カチオン重合においてもリビング重合系を見出すべく数々の試みが成されて来た。

近年、カチオン重合の生長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら(Macromolecules, 17, 265 (1984))はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

一方、ケネディら(特開昭62-48704、特開昭64-6230

8)は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせてイソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。しかし、この方法は直接工業的に用いるには、多くの問題点が存在した。

ケネディらは、ルイス酸として重合活性の小さい三塩化ホウ素を好んで用いている。これらは、重合性が強いと種々の副反応が起こり、重合体の分子量制御が困難なためと考えられ、事実、重合活性の大きい四塩化チタンを用いると、重合体の分子量や重合速度の制御が困難である。また、一般にカチオン重合では、重合速度は生長種のイオン対の解離状態に大きく影響され、イオン対が解離しないブタンやペンタンのような非極性溶媒を用いると重合速度は低下する。従って、重合活性の小さい三塩化ホウ素を用いると、溶媒として塩化メチルなどの極性溶媒を用いなければ重合は進行しない。

ケネディらの場合、良好な重合結果が得られるための極性溶媒は、生成するポリイソブチレン重合体にとっては貧溶媒であるため、ポリイソブチレンの分子量が5000以上になると系中に析出し、生長活性種の反応性が極端に低下する。このため高分子量の重合体を分子量を制御して得るには、重合体が析出する以前に重合が終了するように、極端に大きな重合速度で重合を行わなければならないが、これは短時間に大量の熱の発生を伴う。また、単量体を逐次添加して、ブロック共重合体を得ることも貧溶媒系では重合体の析出のため不可能である。

リビングカチオン重合を特定の混合溶媒中で行った例が、特開昭63-205304に記載されている。しかし、この場合もケネディらの方法と同様の問題が存在し、容易に分子量を制御した重合体を得る方法とは言えない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、カチオン重合性ビニル単量体を重合するに際して、広い範囲にわたって分子量規制が可能であり、しかも狭い分子量分布を持つ高分子重合体を、任意の重合速度で重合可能な手法を見出すべく鋭意研究の結果、アミン類の存在下で、式(1)に示す官能基を有する有機化合物とルイス酸とからなる開始剤系を用いることで、分子量分布が狭く、また分子量及び末端構造の規制された重合体を得られることを見出した。さらに、第一段目の重合が終了後、この重合溶液に他のビニル単量体を続けて添加することによって、ブロック共重合体を合成することができ、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

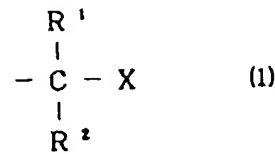
(課題を解決するための手段)

本発明によれば、下記1、2および3が提供される。

1.式(1)に示す官能基を有する有機化合物とルイス酸とからなる開始剤系を用い、少なくとも一種のカチオン重合性ビニル単量体を重合する方法において、該重合をアミン類の存在下で行うことを特徴とする該ビニル単量

体の重合体の製造方法。

* *



式(1)中の R^1 は水素、アルキル基、アリール基を、 R^2 はアルキル基、アリール基を、 X はハロゲン、アルコキシ基、アシロキシ基、を示す。

2.重合体がブロック共重合体である請求項1記載の製造方法。

3.一種のカチオン重合性ビニル単量体の重合が実質的に完了した後、引き続き別種のカチオン重合性ビニル単量体を添加して、重合を完結することを特徴とする請求項2記載のブロック共重合体の製造方法。

本発明で用いられる、式(1)に示す官能基を有する有機化合物(以下開始剤化合物と記す)としては、具体例としてハロゲン化合物としては、2-クロロ-2-フェニルプロパン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)-*t*-ブチルベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ビフェニル、ビス(2-クロロ-2-プロピル)フェナントレン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)フェニルエタン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)フェニルプロパン、2-クロロ-2,4,4-トリメチルペンタン、2,4,4,6-テトラメチル-2,6-ジクロロヘプタン、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリクロロヘプタン、2,4-ジメチル-2,4-ジクロロペンタン、2,5-ジメチル-2,5-ジクロロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジクロロ-3-ヘキシン、2,5,8-トリメチル-2,5,8-トリクロロノナン、トリフェニルクロロメタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、*t*-ブチルクロリド、 α -クロロエチルベンゼン等が挙げられる。

またアルコキシ基を有する化合物としては、2-メトキシ-2-フェニルプロパン、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、トリス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)-*t*-ブチルベンゼン、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ビフェニル、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)フェナントレン、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)フェニルエタン、ビス(2-メトキシ-2-プロピル)フェニルプロパン、2,4,4-トリメチル-2-メトキシペンタン、2,4,4,6-テトラメチル-2,6-ジメトキシヘプタン、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリメトキシヘプタン、2,4-ジメチル-2,4-ジメトキシペンタン、2,5-ジメチル-2,5-ジメトキシヘキサン、2,5-ジメ

チル-2,5-ジメトキシ-3-ヘキシン、2,5,8-トリメチル-2,5,8-トリメトキシノナン、*t*-ブチルメチルエーテル、*sec*-ブチルメチルエーテル、イソプロピルメチルエーテル等が挙げられる。

またアシロキシ基を有する化合物としては、2-アセトキシ-2-フェニルプロパン、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、トリス(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)-*t*-ブチルベンゼン、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)ビフェニル、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)フェナントレン、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)フェニルエタン、ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)フェニルプロパン、2,4,4-トリメチル-2-アセトキシペンタン、2,4,4,6-テトラメチル-2,6-ジアセトキシヘプタン、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリアセトキシヘプタン、2,4-ジメチル-2,4-ジアセトキシペンタン、2,5-ジメチル-2,5-ジアセトキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジアセトキシ-3-ヘキシン、2,5,8-トリメチル-2,5,8-トリアセトキシノナン、トリフェニルメチルアセテイト、*t*-ブチルアセテイト、*sec*-ブチルアセテイト、イソプロピルアセテイト等が挙げられる。

また、ルイス酸としては、金属ハロゲン化物が用いられ、 BCl_3 、 BF_3 、 BF_3OEt_2 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 AlR_2Cl 、 AlR_3 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ が具体的として挙げられる。

さらに、アミン類としては、アンモニウムや脂肪族および芳香族の一級、二級および三級アミン化合物を用いることができ、その具体例として、脂肪族一級アミン類では、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピニルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシルジアミンなどが、脂肪族二級アミン類としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミ

ン、エチルブチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、脂肪族三級アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジプロピルエチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、キヌクリジンなどが挙げられる。

また、その他のアミン類としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-メチル-N-エチルアニリン、N,N-ジメチルベンジルアニリン、ビニルアニリン、トルイジン、キシリジン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ピペリジン、メチルピペリジン、エチルピペリジン、ジピペリジノメタン、ピロリジン、メチルピロリジン、ブチルピロリジン、インドール、メチルインドール、メチルピペラジン、ジメチルピペラジン、ピロール、メチルピロール、カルバゾール、メチルカルバゾール、エチルカルバゾール、フェニレンジアミン、ビフェニルアミン、ベンジジン、ナフチルアミン、メチルナフチルアミン、フェニルナフチルアミン、ジナフチルアミン、ナフタレンジアミン、テトラヒドロナフチルアミン、あるいは、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、エチルピリジン、エチルメチルピリジン、ジメチルエチルピリジン、ト-ブチルピリジン、ジト-ブチルピリジン、キノリン、メチルキノリン、ジメチルキノリン、エチルキノリン、フェニルキノリン、イソキノリン、メチルイソキノリン、アクリジン、エチルアクリジン、フェナントリジン、エチルフェナントリジン、フェナントロリン、フェナジン、ピリタジン、メチルピリダジン、ピリミジン、メチルピリミジン、ジメチルピリミジン、ピラジン、メチルピラジン、ジメチルピラジン、エチルピラジン、ジエチルピラジン、トリメチルピラジン、テトラメチルピリジン、エチルピラジン、ジエチルピラジン、シリアジン、キナゾリン、キノキサリン、メチルキノキサリン、フェナジン等が挙げられる。

カチオン重合性ビニル単量体の例としては、イソブチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン、メチルスチレン、ト-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ジメチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、 β -ビネン、インデン、アセナフチレン等を挙げることができる。

開始剤化合物、ルイス酸、アミン類およびビニル単量体の混合比は、ルイス酸が開始剤化合物の重合の開始点となる、式(1)に示す官能基のモル数(以下官能基濃度と記す)およびアミン類のモル数に対して等モル以上必要であり、ルイス酸は開始剤化合物の官能基濃度に対してモル比で1~100倍、またアミン類は開始剤化合物の官能基濃度に対してモル比で0.01~100倍が好ましい。アミン類がルイス酸より過剰の条件では、事実上重合が停止するので好ましくない。また、ルイス酸濃度により重合速度を制御することができる。

これらの各成分の添加順序は、ビニル単量体とルイス酸を接触させる前に、アミン類を添加するのが望ましい。

本発明に用いられる有機溶媒は、開始剤系の重合活性に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されないが、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族有機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶媒、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物、あるいは、ハロゲン化有機溶媒、またはこれらの混合溶媒が挙げられる。

重合温度は、-120~50°Cであれば、特に限定されず、好ましくは-100~20°Cが良い。

重合時間は特に限定されず、開始剤化合物、ルイス酸及びアミン類の量で重合速度を規制することができる。

また、分子量は開始剤化合物の濃度と、ビニル化合物濃度の比で規制することができる。

また、ブロック共重合体を製造する場合には、重合系中に、一種のカチオン重合性ビニル単量体と、開始剤化合物、ルイス酸およびアミン類を仕込み、重合を実質的に完了させたのち、引き続き、別種のカチオン重合性ビニル単量体を系中に添加して更に重合を行うことにより、ブロック共重合体を製造することが出来る。

(発明の効果)

かくして本発明によれば、カチオン重合性のビニル単量体を重合するに際して、式(1)に示す官能基を有する有機化合物とルイス酸とアミン類を共存させ重合を行うことにより、従来技術に比較して、重合速度を規制し、かつ分子量分布が狭く、分子量及び末端構造の規制された重合体が提供される。

さらに、本発明の方法に従って、異った少くとも二種のビニル単量体を順次重合することにより、分子量が任意に規制されたブロック共重合体が提供される。また、生長カルベニウムイオンと反応する官能基を持つ化合物を添加することにより、末端に官能基を導入することができる。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中および比較例中の%はとくに断りのないかぎり重量基準である。

(実施例)

50 実施例1

乾燥窒素雰囲気下にてガラス製容器にイソブチレン0.84g (15mmol)、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(DiCumCl) 2.3mg (10 μ mol)、トリエチルアミン 2.5mg (25 μ mol)、塩化メチレン3.8ml、n-ヘキサン 3.8mlを加え、-55°Cに冷却した。次にあらかじめ-55°Cに冷却した0.3M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比1/1)溶液1.0ml (TiCl₄ 0.3mmol)を添加し重合を開始した。所定時間重合後、メタノール2.0mlを加え、重合を停止させ、多量のメタノール中へ反応溶液を*

*加えて重合体を沈澱させた。次に、未反応物及び溶媒を除去して、目的の重合体を得た。数平均分子量(M_n)及びM_w/M_n(M_wは重量平均分子量)は、GPC(東ソー株式会社製HLC-8020)より求めた。なお、開始剤がすべて有効に働き、しかも重合途中で連鎖移動反応、停止反応が起こらないと仮定した時の理論分子量(M_w.calcd.)を次式で計算した。なお、conv.(%)は重合転化率である。

$$M.W.calcd. = \frac{\text{仕込みビニル単量体量(g)}}{\text{開始剤化合物量(mol)}} \times \frac{\text{conv.(\%)}}{100} + \text{開始剤化合物の分子量}$$

結果を第1表に示した。

第 1 表

実施例	重合時間(時間)	conv.(%)	M _n (M _w .calcd.)×10 ⁻⁴	M _w /M _n
1	0.5	25	2.1(2.1)	1.14
	1	38	3.4(3.2)	1.11
	2	67	5.5(5.6)	1.12
	5	94	6.7(7.9)	1.19

重合時間とともにconv.は増加しconv.に比例してM_nも増加している。さらにM_nはM_w.calcd.とほぼ等しい値となり、M_w/M_nも極めて1に近い値となった。

*トリエチルアミン添加量を1.0mg (10 μ mol)に変更し、他の条件は実施例1と同様にして、所定時間イソブチレンの重合を行った。結果を第2表に示す。

実施例2

※

第 2 表

実施例	重合時間(時間)	conv.(%)	M _n (M _w .calcd.)×10 ⁻⁴	M _w /M _n
2	0.25	14	1.0(1.2)	1.31
	0.5	23	1.7(1.9)	1.14
	1	40	3.0(3.4)	1.13
	2	68	4.1(5.7)	1.15

実施例1に比較して、トリエチルアミンの添加量を半分以下に減らしても、conv.に比例してM_nは増加し、M_w/M_nも1に近い。

★ビニル単量体として、イソブチレンの代わりにスチレン0.52gを用いて、他の条件は実施例1と同様にして所定時間重合を行った。結果を第3表に示す。

実施例3

★

第 3 表

実施例	重合時間(時間)	conv.(%)	M _n (M _w .calcd.)×10 ⁻⁴	M _w /M _n
3	0.5	46	2.2(2.4)	1.39
	1	75	3.3(3.9)	1.36
	2	92	4.2(4.8)	1.43
	4	100	5.4(5.2)	1.76

イソブチレンと同様に、スチレンも重合時間とともに重合転化率は増大し、M_nも増大した。またM_nはM_w.calcd.とほぼ等しく、M_w/M_nも1に近い値を示した。

実施例4

トリエチルアミンを5.2mg (50 μ mol)に増量し、他の条件は実施例1と同様にして所定時間スチレンの重合を行

った。結果を第4-1表に示す。

第 4 - 1 表

実施例	重合時間(時間)	conv.(%)	Mn(M. W. calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
4	0.5	48	1.6(2.5)	1.40
	1	58	1.8(3.0)	1.41
	2	83	2.9(4.3)	1.38
	4	96	3.7(5.0)	1.50

前記スチレンの重合を5時間行った後、さらに同量のスチレン(0.52g)を添加して、重合を継続させた。

第 4 - 2 表

重合時間(時間)	conv.(%)	Mn(M. W. calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
6	122	4.6(6.4)	1.72
7	138	4.9(7.2)	1.83
8	150	6.0(7.8)	1.83
9	158	6.5(8.2)	1.85

比較例1-2

ビニル単量体として、イソブチレンおよびスチレンを用い、開始剤化合物とアミン類を添加しないで、他の条件は実施例1と同様にして、TiCl₄のみを用いて、所定時間重合を行った。結果を第5表に示す。

第4-2表に示すように、重合は失活することなく進行した。

第 5 表

比較例	ビニル単量体	重合時間(分)	conv.(%)	Mn $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
1	イソブチレン	5	95	10.9	3.01
2	スチレン	5	100	1.7	5.02

第5表より、TiCl₄のみでは、実施例1と比較して、重合速度が極めて早く、また生成した重合体の分子量分布も広いことがわかる。

比較例3-4

※ビニル単量体として、イソブチレンおよびスチレンを用い、アミン類を添加しないで、他の条件は実施例1と同様にして、TiCl₄とDiCumClの組合せで所定時間重合を行った。結果を第6表に示す。

※30

第 6 表

比較例	ビニル単量体	重合時間(分)	conv.(%)	Mn(M. W. calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
3	イソブチレン	5	92	5.9(7.7)	3.49
4	スチレン	5	100	1.7(5.2)	4.39

第6表より、アミン類を添加しない、TiCl₄とDiCumClだけの組合せでは、実施例1と比較して、重合速度が極めて速く、また生成した重合体の分子量分布も広いことがわかる。

比較例5-6

ビニル単量体として、イソブチレンを用い、開始剤化合物を添加しないで、他の条件は実施例1と同様にして、TiCl₄とトリエチルアミンの組合せで所定時間重合を行った。結果を第7表に示す。

第 7 表

比較例	重合時間(時間)	conv.(%)	Mn $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
5	1	4	5.6	2.98
6	5	5	5.5	3.40

第7表より、開始剤化合物を添加しないと、TiCl₄/トリエチルアミンの組合せでは、反応時間を延ばしてもほとんど重合が進行しないか、あるいは重合が停止してしまう。しかも、実施例1と比較して、分子量分布は広い。以上の比較例からわかるように、開始剤化合物、ルイス酸及びアミン類の三成分があってはじめて、重合速度を制御でき、さらに重合体の分子量を規制することが可能

となる。

実施例5～6

開始剤化合物としてビス(2-クロロ-2-プロピル)

ベンゼン(DiCumCl) 2.3mg (10 μ mol)、ルイス酸とし

てTiCl₄ (0.3mmol)を用い、塩化メチレン3.8ml、n-*

*ヘキサン3.8mlを加え、-55°Cで、アミン類を種々変更

して、イソブチレン0.84およびスチレン0.52gの重合を

行なった。結果を第8表に示す。実施例1と同様に、Mn

はM.W.calcdとほぼ等しく、Mw/Mnも1に近い重合体を得

られた。

第 8 表

実施例	ビニル単量体		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量(g)	種類	添加量(mg)				
5	イソブチレン	0.84	N,N-ジイソ プロピルエ チルアミン	1.3	4	90	9.7(7.6)	1.23
6	スチレン	0.52	N,N-ジメチ ルアニリン	3.0	2	65	2.8(3.4)	1.71

実施例7～9

乾燥窒素雰囲気下にてガラス製容器にイソブチレン0.56

g (10mmol)、2-メトキシ-2-フェニルプロパン(C

umOMe) 1.5mg (10 μ mol)、ジエチルアミンを所定量、

塩化メチレン4.0ml、n-ヘキサン4.0mlを加え、-50°C

に冷却した。次に、予め-50°Cに冷却した0.3M TiCl₄・※20

※塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比1/1)溶液1.0ml (Ti

Cl₄ 0.3mmol)を添加し重合を開始した。所定時間後、メ

タノール3.0mlを加え、重合を停止し、溶媒を除去し

て、目的の重合体を得た。重合時間および結果を第9表

に示した。

第 9 表

実施例	ジエチルアミン添加量(mmol)	重合時間(時間)	conv.(%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
7	0.03	1	15	1.1(0.8)	1.16
	//	2	37	1.9(0.4)	1.17
	//	3	49	2.8(2.7)	1.16
	//	4	73	3.5(4.1)	1.12
	//	6	91	3.9(5.1)	1.12
	//	17	100	4.2(5.6)	1.17
8	1.5	0.5	8	0.5(0.4)	1.16
	//	1	14	1.0(0.8)	1.25
	//	2	21	1.5(1.2)	1.11
	//	3	30	1.9(1.7)	1.42
9	6.0	1	17	1.2(1.0)	1.12
	//	2	31	2.0(1.7)	1.08
	//	3	43	2.5(2.4)	1.08
	//	4	59	2.9(3.3)	1.15
	//	6	76	3.6(4.3)	1.12
	//	17	98	4.5(5.5)	1.17

実施例10～13

アミン類を種々変更して、実施例7と同様の条件および★

★操作により、CumOMe、TiCl₄を用いて、イソブチレンおよ

びスチレンの重合を行った。結果を第10表に示す。

第 10 表

実施例	ビニル単量体		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量(g)	種類	添加量(g)				
10	イソブチレン	0.56	アニリン	2.2	1	29	1.6(1.6)	1.09
					2	38	2.3(2.1)	1.13
					4	54	3.3(3.0)	1.43

実施例	ビニル単量体		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M, W, calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量(g)	種類	添加量(g)				
					6	73	3.9(4.1)	1.40
11	イソブチレン	0.56	N-メチルアニリン	2.2	1	1	1.0(0.1)	1.28
					2	30	2.2(1.7)	1.30
					4	55	3.2(3.1)	1.10
					6	73	4.5(4.1)	1.13
12	スチレン	0.56	アニリン	2.2	0.25	17	0.7(0.9)	1.59
					0.5	25	1.1(1.3)	1.76
					1	42	2.0(2.2)	1.32
					2	58	2.1(3.0)	1.45
					4	81	2.9(4.2)	1.38
					6	90	3.1(4.7)	1.43
					19	96	4.0(5.0)	1.59
12	スチレン	0.56	ジエチルアミン	2.2	0.25	19	0.6(1.0)	1.76
					0.5	29	1.0(1.5)	1.44
					1	52	1.4(2.7)	1.32
					2	73	1.8(3.8)	1.35
					4	100	2.2(5.2)	1.48

実施例14

乾燥窒素雰囲気下にてガラス製容器にイソブチレン (IB) 1.67g (30mmol)、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン (DiCumCl) 6.9mg (30 μ mol)、トリエチルアミン7.6mg (75 μ mol)、塩化メチレン13ml、n-ヘキサン13mlを加え、-55°Cに冷却した。次に、あらかじめ-55°Cに冷却した1.0M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比1/1)溶液0.9ml (TiCl₄0.9mmol)を添加し、重合を開始した。5時間後、この反応溶液をさらにスチ*

*レン(ST) 0.3g (2.9mmol)を添加した。スチレン添加10時間後、メタノール6.0mlを加え、重合を停止した後、多量のメタノール中へ反応溶液を加えて重合体を沈澱させた。次に、未反応物及び溶媒を除去して、目的の重合体を得た。第11表に結果を示す。

なお第11表中、得られた重合体の分子量の欄の(1)はイソブチレン単独重合体の分子量、(2)はブロック共重合体の分子量である。

第 11 表

実施例	スチレン添加前・後	収量 (%)	IB conv. (%)	St conv. (%)	Mn(M, W, calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
14	前	—	100	—	(1) 5.4(5.6)	1.18
	後	1.97	—	100	(2) 6.1(6.6)	1.23

イソブチレンの重合が終了したのち、スチレンを添加すると、さらに重合が進行し、理論分子量に近いMnを有するブロック共重合体を得られた。しかも、ブロック共重合体のMw/Mnは、イソブチレン単独重合と同様に、きわめて1に近い値となった。

実施例15

イソブチレン (IB) を2.90g (52mmol)、スチレン (S

T) を0.50g (4.8mmol)に増量して、実施例14と同様の条件及び操作によりIB-STブロック共重合体の重合を行った。第12表に結果を示す。

なお第12表中、得られた重合体の分子量の欄の(1)はイソブチレン単独重合体の分子量、(2)はブロック共重合体の分子量である。

第 12 表

実施例	スチレン添加前・後	収量 (%)	IB conv. (%)	St conv. (%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
15	前	—	100	—	(1) 9.3 (9.7)	1.18
	後	3.35	—	90	(2) 10.1(11.4)	1.33

実施例16~20

開始剤化合物としてビス(2-クロロ-2-ブロビル)

ベンゼン(DiCumCl) 2.3mq (10 μ mol)、ルイス酸とし
てTiCl₄ (0.3mmol)を用い、塩化メチレン3.8ml、n-*ヘキサン3.8mlを加え、-55°Cで、アミン類を種々変更
して、イソブチレン0.84gおよびスチレン0.52gの重合を
行なった。結果を第13表に示す。MnはM.W.calcd.とほぼ
等しくMw/Mnも1に近い重合体が得られた。

第 13 表

実施例	ビニル単量体		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量(g)	種類	添加量(g)				
16	イソブチレン	0.84	ピリジン	2.0	4	84	6.8(7.1)	1.
17	イソブチレン	0.84	2,6-ジ-tert-ブチルピリジン	1.9	4	96	7.7(8.1)	1.13
18	スチレン	0.52	ピリジン	2.0	2	90	2.9(4.7)	1.76
19	スチレン	0.52	2,6-ジ-tert-ブチルピリジン	1.9	5	96	5.8(5.0)	1.60
20	スチレン	0.52	キノリン	2.0	3	96	4.2(4.7)	1.41

実施例21~24

開始剤化合物と、アミン類を種々変更して塩化メチレン

3.8ml、n-ヘキサン3.8mlを加え、-55°Cで、第14表に※

※示す条件で、イソブチレンおよびp-メチルスチレンの
重合を行った。なおルイス酸にはTiCl₄ (0.3mmol)を用
いた。結果を第14表に示した。

第 14 表

実施例	ビニル単量体		開始剤化合物		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M.W.calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量 (g)	種類	添加量 (mg)	種類	添加量 (mg)				
21	イソブチレン	0.84	CumOMe	2.3	2,6-ジ-tert-ブチルピリジン	1.9	5	37	4.2(3.1)	1.12
22	p-メチルスチレン	0.59	DiCumCl	2.3	ピリジン	2.0	0.5	100	5.4(5.9)	2.09
23	p-メチルスチレン	0.59	DiCumCl	2.3	2,6-ジ-tert-ブチルピリジン	2.0	0.5	100	5.1(5.9)	2.28
24	p-メチルスチレン	0.59	DiCumCl	2.3	キノリン	2.0	0.5	100	5.7(5.9)	2.10

実施例25

乾燥窒素雰囲気下にて、30mlのガラス製容器にイソブチレン0.78g (14mmol)、1-クロロ-1-フェニルエタン2.2mg (15 μ mol) (P-Cl)、ピリジン3.3mq (42 μ mol)、塩化メチレン6.0ml、n-ヘキサン6.0mlを加え、-50°Cに冷却した。次に、あらかじめ-50°Cに冷却した0.6M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比1/1)溶液0.7ml (TiCl₄0.4mmol)を添加し、重合を開始した。17時間後、メタノール2.0mlを加え、重合を停止して、目的の重合体を得た。重合転化率は84%、Mnは4.3 $\times 10^4$ 、Mw/Mnは1.25、M.W.calcd.は4.4 $\times 10^4$ であった。

実施例26~28

実施例25に引き続き、TiCl₄添加量を変更して、イソブチレンの重合を行った。結果を第15表に示す。

第 15 表

実施例	ビニル単量体	TiCl ₄ 添加量(mmol)	重合時間(時間)	conv. (%)	Mn(M. W. calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
26	イソブチレン	0.4	0.5	3	0.5(0.2)	1.39
			1	8	1.0(0.4)	1.17
			2	17	1.4(0.9)	1.84
			5	46	3.2(2.4)	1.18
27	イソブチレン	0.8	0.5	22	1.5(1.2)	1.45
			1	44	3.0(2.3)	1.15
			2	72	4.2(3.8)	1.15
			5	91	4.9(4.7)	1.15
28	イソブチレン	1.2	1	78	4.2(4.1)	1.14
			2	89	4.6(4.6)	1.14
			5	90	4.7(4.7)	1.17

重合時間とともにconv.は増加し、またconv.に比例してMnも増加している。さらにMnは理論分子量に近い値を示し、分子量分布も狭い。

実施例29～33

官能基を有する化合物としてビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(DiCumCl)、ルイス酸としてTiCl₄(0.9mmol)を用いて、アミン類を種々変更して、実施*

* 例25と同様な条件と操作で、イソブチレン-スチレンブロック共重合体の重合を行なった。

重合条件と結果を第16表に示した。

なお、第16表中、得られた重合体の分子量の欄の(1)はイソブチレン単独重合体の分子量、(2)はブロック共重合体の分子量である。

第 16 表

実施例	ビニル単量体		開始剤化合物		アミン類		重合時間 (時間)	conv. (%)	Mn(M. W. calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
	種類	仕込量 (g)	種類	添加量 (mg)	種類	添加量 (mg)				
29	イソブチレン	1.67	DiCumCl	6.9	ピリジン	6.0	5	100	(1) 5.4 (5.6)	1.18
	スチレン	0.90					10	96	(2) 9.7 (8.5)	1.22
30	イソブチレン	2.90	DiCumCl	6.9	ピリジン	6.0	5	100	(1) 9.3 (9.7)	1.18
	スチレン	1.50					10	96	(2) 13.3 (14.7)	1.26
31	イソブチレン	0.84	DiCumCl	2.3	ピリジン	2.0	4	100	(1) 7.7 (8.4)	1.18
	スチレン	0.52					4	58	(2) 10.4 (11.4)	1.22
32	イソブチレン	0.84	DiCumCl	2.3	2,6-ジ- t-ブチル ピリジン	4.8	4	100	(1) 8.0 (8.4)	1.13
	スチレン	0.52					4	96	(2) 10.5 (11.4)	1.16
33	イソブチレン	0.84	DiCumCl	2.3	キノリン	3.0	4	100	(1) 8.3 (8.4)	1.17
	スチレン	0.52					4	38	(2) 9.2 (10.4)	1.13

実施例34

乾燥窒素雰囲気下にてガラス容器にイソブチレン0.85g(15mmol)、1,3,5-トリス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン0.15g(0.5mmol)、ピリジン0.12g(1.5mmol)、塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比3/1)7.3mlを加え、-50℃に冷却した。次に、あらかじめ-50℃に冷却した1.5M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比3/1)溶液1.17ml(TiCl₄1.75mmol)を添加し重合を開

始した。1.5時間後、イソブチレン1.0g(15mmol)を添加した。イソブチレン添加1時間後、メタノール5.0mlを加え、重合を停止して目的の重合体を得た。結果を第17表に示す。

なお、第17表中、得られた重合体の分子量の欄の(1)はイソブチレン単独重合体の分子量、(2)はブロック共重合体の分子量である。

第 17 表

実施例	イソブレン添加	収量 (g)	IB conv. (%)	IP conv (%)	Mn(M, W, calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
34	前	—	100	—	(1) 0.23(0.20)	1.31
	後	1.50	—	50	(2) 0.51(0.30)	1.57

イソブチレンの重合が終了したのち、イソブレンを添加すると、さらに重合が進行し、数平均分子量が増加し、ブロック共重合体が得られていることがわかる。

実施例35

乾燥窒素雰囲気下にてガラス容器にイソブチレン0.85g (15mmol)、1,3,5-トリス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン0.15g (0.5mmol)、ビリジン0.08g (1.0mmol)、塩化メチレン/n-ヘキサン混合溶媒(容積比3/※

10 *1) 7.5mlを加え、-50°Cに冷却した。次に、あらかじめ-50°Cに冷却した1.5M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比3/1)溶液1.0ml (TiCl₄1.5mmol)を添加し重合を開始した。10分後、イソブチレン1.0g (18mmol)を添加した。イソブチレン添加20時間後、メタノール5.0mlを加え、重合を停止した。反応溶液を実施例1と同様にして処理して、目的の重合体を得た。結果を第18表に示す。

第 18 表

実施例	重合時間(時間)	conv. (%)	Mn(M, W, calcd.) $\times 10^{-4}$	Mw/Mn
35	0.15	100	0.26(0.20)	1.25
	20	200	0.61(0.40)	1.15

イソブチレンの重合がほぼ終了した後、更にイソブチレンを添加すると、数平均分子量が増加し、分子量分布は更に狭くなった。

実施例36

乾燥窒素雰囲気下にてガラス容器にイソブチレン0.43g (7.7mmol)、2-メトキシ-2-フェニルプロパン0.075g (0.5mmol)、ビリジン0.040g (0.5mmol)、塩化メチレン/n-ヘキサン混合溶媒(容積比3/1) 8.5mlを加え、-50°Cに冷却した。次に、あらかじめ-50°Cに冷却

30 ※1) 溶液0.65ml (TiCl₄0.65mmol)を添加し重合を開始した。30分後、塩化メタリル0.45g (5.0mmol)と1.0M TiCl₄・塩化メチレン/n-ヘキサン(容積比3/1)溶液0.65ml (TiCl₄0.65mmol)をこの順序で添加した。更に15時間後、メタノール5.0mlを加え、反応を停止して重合体を得た。収量は0.46gでMnは1640, Mw/Mnは1.34であった。また¹H-NMR (500MHz)法により、塩化メタリル由来のクロルメチル基(-CH₂Cl)がポリマー1分子当たり0.2個含まれていることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵
C 08 F 297/00

識別記号 片内整理番号
MRK

F I

技術表示箇所

(72)発明者 下川 芳春

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

審査官 谷口 浩行

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年（1998）6月25日

【公告番号】特公平7-59601

【公告日】平成7年（1995）6月28日

【年通号数】特許公報7-1491

【出願番号】特願平2-80639

【特許番号】2129611

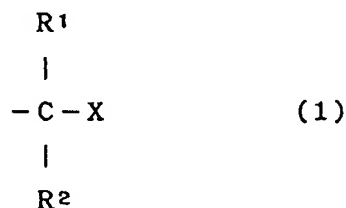
【国際特許分類第6版】

C08F	4/06	MEJ
	2/38	MCJ
	4/62	MFG
	10/00	MJE
	12/08	MJT
	297/00	MRK

【手続補正書】

1 「発明の名称」の項を「ブロック共重合体の製造方法」と補正する。

2 「特許請求の範囲」の項を「1 式（1）に示す官能基を有する有機化合物とルイス酸とからなる開始剤系を用い、アミン類の存在下に、一種のカチオン重合性ビニル単量体の重合を実質的に完了せしめ、引続き、別種のカチオン重合性ビニル単量体を添加して、同一重合反応系中で重合を完結することを特徴とするカチオン重合性ビニル単量体のブロック共重合体の製造方法。



式（1）中の R^1 は水素、アルキル基またはアリール基を、 R^2 はアルキル基またはアリール基を、 X はハロゲン、アルコキシ基またはアシロキシ基をそれぞれ示す。」と補正する。

3 第3欄6行「重合による」の次に「ブロック共」を挿入する。

4 第3欄8～9行「高分子量の」を「高分子量に」と補正する。

5 第3欄9～10行「重合体」を削除する。

6 第3欄10～11行「、末端官能性……マクロモノマー」を削除する。

7 第4欄31行「とは言えない。」の次に「Journal of Macromolecular Science-Chemistry, 1982 A18[1] (1982) p119-128に、1～3個の $\sim CH_2 C(CH_3)_2 C1$ （すなわち、 t -塩素末端）を有するイソブチレン

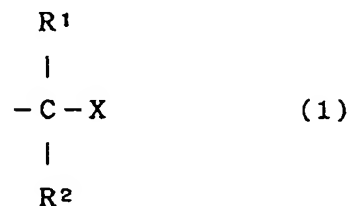
に $SnCl_4$ を加え、ジ- t -ブチルビリジンの存在下に α -メチルスチレンをブロック共重合する方法が記載されている。しかしながら、この方法においては、重合により生成した t -塩素末端を有するポリイソブチレンを単離、精製したうえ、そのような t -塩素末端を有するポリイソブチレンに α -メチルスチレンをブロック共重合するものであって、ブロック共重合体の全製造工程は長く、煩雑であって、工業的には決して有利な方法ではない。」を加入する。

8 第4欄33行「ビニル単量体を」の次に「ブロック共」を挿入する。

9 第4欄40行～第5欄18行「合体が得られ……製造方法。」を「合体が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

（課題を解決するための手段）

本発明によれば、式（1）に示す官能基を有する有機化合物とルイス酸とからなる開始剤系を用い、アミン類の存在下に、一種のカチオン重合性ビニル単量体の重合を実質的に完了せしめ、引続き、別種のカチオン重合性ビニル単量体を添加して、同一重合反応系中で重合を完結することを特徴とするカチオン重合性ビニル単量体のブロック共重合体の製造方法が提供される。



式（1）中の R^1 は水素、アルキル基またはアリール基を、 R^2 はアルキル基またはアリール基を、 X はハロゲ

ン、アルコキシ基またはアシロキシ基をそれぞれ示す。」と補正する。

10 第5欄22行「プロビル」を「プロビル」と補正する。

11 第5欄24行「2-クロロロ」を「2-クロロ」と補正する。

12 第5欄27行「(2-クロロ-2-プロビル)フェニル」を「(2-クロロ-2-プロビル)フェニル」と補正する。

13 第6欄38行「具体的」を「具体例」と補正する。

14 第8欄27~32行「また、……出来る。」を削除する。

15 第8欄40~42行「さらに、……提供される。」を削除する。

16 第8欄50行~第8頁第10表までを削除する。

17 第15欄23行「実施例14」を「実施例1」と補正する。

18 第16欄27行及び28行「11」を「1」と補正する。

19 第8頁第11表中「第11表」を「第1表」と補正する。

20 第8頁第11表実施例の欄中「14」を「1」と補正する。

21 第15欄44行「実施例15」を「実施例2」と補正する。

22 第16欄39行「14」を「1」と補正する。

23 第16欄41行「12」を「2」と補正する。

24 第16欄42行「12」を「2」と補正する。

25 第9頁第12表中「第12表」を「第2表」と補正する。

26 第9頁第12表実施例の欄中「15」を「2」と補正する。

27 第17欄8行~19欄18行「実施例16~20……分布も狭い。」を削除する。

28 第19欄19行~第20欄21行「実施例29~33……分子量である。」を「実施例 3~7

乾燥窒素雰囲気下にて、30mlのガラス製容器にイソブチレン(添加量は第3表に示す)、ビス(2-クロロ-2-プロビル)ベンゼン(DiCumcl;添加量は第3表に示す)、ビリジン、2,6-ジ-*t*-ブチルビリジンまたはキノリン(添加量は第3表に示す)、塩化メチレン6.0ml、*n*-ヘキサン6.0mlを加え、-50℃に冷却した。次に、あらかじめ-50℃に冷却した0.6MTiCl₄・塩化メチレン/*n*-ヘキサン(容積比1/1)溶液1.5ml(TiCl₄として0.9mmol)を添加し、重合を開始した。所定時間後、メタノール2.0mlを加え、重合を停止して、ポリイソブチレンを得た。重合転化率、MnおよびMw/Mnは第3表に示すとおりであった。

引続き、反応系にスチレンを加え、ブロック共重合を行った。スチレンの仕込量、重合時間は第3表に示すとおりであり、ブロック共重合の手法は実施例1に準じた。スチレンの重合率、共重合体のMnおよびMw/Mn比は第3表に示すとおりであった。

なお、第3表中、得られた重合体の分子量の欄の(1)はイソブチレン単独重合体の分子量、(2)はブロック共重合体の分子量である。」と補正する。

29 第10頁第16表中「第16表」を「第3表」と補正する。

30 第10頁第16表実施例の欄中「29」、「30」、「31」、「32」及び「33」とあるをそれぞれ「3」、「4」、「5」、「6」及び「7」と補正する。

31 第19欄41行「実施例34」を「実施例8」と補正する。

32 第20欄43行及び45行「17」を「4」と補正する。

33 第11頁「第17表」を「第4表」と補正する。

34 第11頁第17表実施例の欄中「34」を「8」と補正する。

35 第21欄11行~第22欄30行「実施例35……がわかった。」を削除する。